



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 987 593 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int. Cl.⁷: **G03C 7/30, G03C 7/392**

(21) Anmeldenummer: **99116900.4**

(22) Anmeldetag: **07.09.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

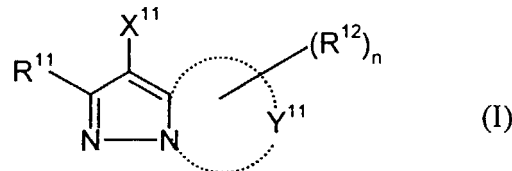
(72) Erfinder:
• **Hagemann, Jörg, Dr.**
51061 Köln (DE)
• **Helling, Günter, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
• **Wiesen, Heinz**
53881 Euskirchen (DE)

(30) Priorität: **19.09.1998 DE 19843057**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(54) **Farbfotografisches Material**

(57) Ein farbfotografisches Material enthaltend mindestens eine für den roten Spektralbereich sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, das eine Verbindung der Formel (I)



in der

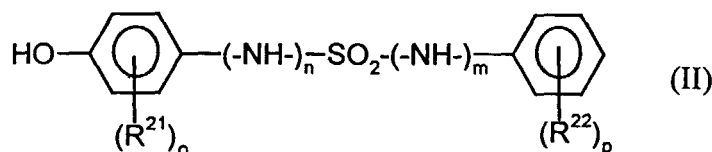
R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für eine elektronenziehende Gruppe stehen,

X¹¹ für H oder eine bei der Reaktion mit Entwickleroxidationsprodukt abspaltbare Gruppe steht,

Y¹¹ für eine Gruppe zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus steht, mit der Maßgabe, daß eine durch R¹² dargestellte Gruppe an ein Kohlenstoffatom als Heterocyclus gebunden ist,

n für 1 oder 2 steht,

und eine Verbindung der Formel (II)



in der

EP 0 987 593 A1

EP 0 987 593 A1

- R²¹ für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylamino, Arylamino, Acyl, Acylamimo, Acyloxy, Hetaryl, Halogen, Nitro oder Cyano steht,
- R²² für OH steht oder die gleiche Bedeutung hat wie R²¹,
- n, m unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,
- o für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 stehen, mit der Maßgabe, daß die Verbindung insgesamt mindestens 16 C-Atome enthält, zeichnet sich durch verbesserte Lichtstabilität aus.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Material mit einem emulgierten heterocyclischen Blaugrünkuppler aus der Gruppe der Pyrazolo-azole und bestimmten Kupplerlösungsmitteln.

5 **[0002]** Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanz mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert.

10 **[0003]** Für die Herstellung des blaugrünen Teilbildes werden üblicherweise naphtholische oder phenolische Blaugrünkuppler verwendet. In farbfotografischen Aufsichtsmaterialien gab man bisher den letzteren den Vorzug wegen der günstigeren Absorption (bei ca. 660 nm) und größeren Dunkellagerstabilität der aus ihnen bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe.

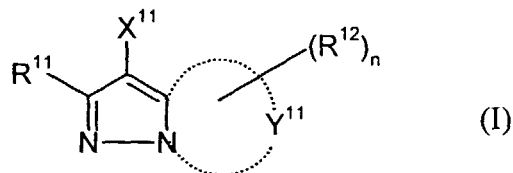
15 **[0004]** Allerdings ist die Dunkellagerstabilität im Vergleich zu den aus den üblichen Pivaloylacetanilidgelbkupplern und Pyrazolotriazolpurpurkuppler erzeugten Bildfarbstoffen unzureichend. Weiterhin haben die phenolischen Blaugrünfarbstoffe eine relativ große Halbwertsbreite, die zu einer deutlichen, unerwünschten Absorption im grünen Spektralbereich führt.

20 **[0005]** Um diese Nachteile zu beheben, wurde u.a. in EP 717 315 der Einsatz speziell substituierter Pyrazoloazole als Blaugrünkuppler vorgeschlagen. Die aus diesen Kupplern erzeugten Farbstoffe zeigen aber in den üblichen Kupplerlösungsmitteln eine unerwünscht zu kürzeren Wellenlängen verschobene Absorptionsflanke. Ein weiterer Nachteil ist die zu geringe Lichtstabilität.

25 **[0006]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, farbfotografische Materialien mit Pyrazolo-azol-Blaugrünkupplern zur Verfügung zu stellen, die sich durch verbesserte Lichtstabilität auszeichnen und gleichzeitig Stabilität gegen Wärme aufweisen. Eine weitere Aufgabe war es, Blaugrünkuppler zur Verfügung zu stellen, deren Farbwiedergabe gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien deutlich verbessert ist.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein farbfotografisches Material enthaltend mindestens eine für den roten Spektralbereich sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, dieser zugeordnet mindestens eine Verbindung der Formel (I)

30



35

in der

40 R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für eine elektronenziehende Gruppe stehen,

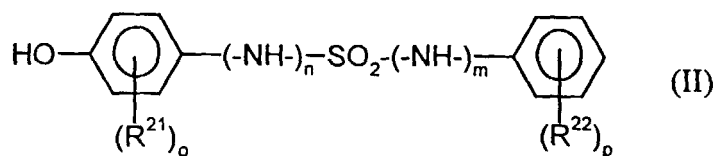
X¹¹ für H oder eine bei der Reaktion mit Entwickleroxidationsprodukt abspaltbare Gruppe steht,

45 Y¹¹ für eine Gruppe zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus steht, mit der Maßgabe, daß eine durch R¹² dargestellte Gruppe an ein Kohlenstoffatom des Heterocyclus gebunden ist,

n für 1 oder 2 steht,

und mindestens eine Verbindung der Formel (II)

50



55

in der

R²¹ für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylamino, Arylamino, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Hetaryl, Halogen, Nitro oder Cyano steht,

R²² für OH steht oder die gleiche Bedeutung hat wie R²¹,

n, m unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

o für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, mit der Maßgabe, daß die Verbindung insgesamt mindestens 16 C-Atome enthält, enthalten ist.

[0008] Unter Alkyl im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind lineare oder verzweigte geradkettige oder cyclische, substituiertere oder nicht substituierte Kohlenwasserstoffgruppen zu verstehen, vorzugsweise handelt es sich um Alkylgruppen mit 1 bis 32 C-Atomen. Als offenkettige Alkylgruppen kommen insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Octyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl sowie als verzweigte Alkylreste insbesondere 2-Hexyl-decyl, 2-Octyldodecyl und 2-Ethylhexyl-Reste in Frage. Unter den Cycloalkylgruppen sind Cyclohexyl, insbesondere 4-t-Butyl-cyclohexyl, 2,6-Di-t-butyl-4-methyl-cyclohexyl bevorzugt. Unter Alkenyl im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind lineare oder verzweigte cyclische oder geradkettige substituierte oder nicht-substituierte ungesättigte Kohlenwasserstoffreste zu verstehen wie beispielsweise Ethenyl, 2-Propenyl, Isopropenyl und Oleyl. Unter Aryl im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind aromatische Kohlenwasserstoffe zu verstehen, wobei es sich vorzugsweise um Phenyl oder Naphthyl handelt. Diese können sowohl substituiert als auch nichtsubstituiert sein. Unter Hetaryl im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind aromatische Systeme zu verstehen, welche mindestens ein Heteroatom enthalten. Es handelt sich auch hierbei um vorzugsweise 5- oder 6-gliedrige Ringsysteme, welche monocyclisch aber auch als kondensierte Ring-systeme vorliegen können. Es kann sich dabei sowohl um substituierte als auch um nicht-substituierte Ringsysteme handeln. Als Heteroatome kommen dabei insbesondere N, S und O in Frage. Ein Ringsystem kann vorzugsweise zwischen 1 und 3 Heteroatomen aufweisen, wobei es sich um die gleichen oder verschiedenen Heteroatome handeln kann. Bei den kondensierten Ringsystemen können mehrere gleiche oder verschiedene heterocyclische Systeme kondensiert sein, als auch Hetaryle mit Arylen. Typische Beispiel sind: Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, 3,4-Oxdiazol, 1,2,4-Oxdiazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, insbesondere Furan, Pyrol, Thiophen und Indol.

[0009] Unter Alkoxy im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Reste der Formel OR' zu verstehen, wobei R' für einen Alkylrest gemäß der o.g. Definition steht.

[0010] Unter Aryloxy im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Reste des Typs OR'' zu verstehen, bei denen R'' für einen Arylrest gemäß der oben angegebenen Definition steht.

[0011] Bei Acyl im Sinne der vorliegenden Anmeldung kann es sich um einen aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Carbon-, Kohlen-, Carbamin-, Sulfon-, Amidosulfon-, Sulfin-, Phosphor-, Phosphon- oder Phosphonisäure-Rest handeln.

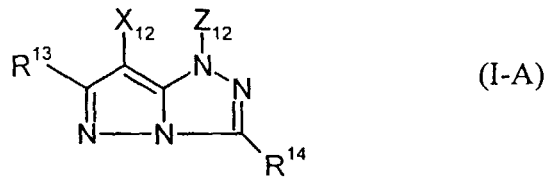
[0012] Als Substituenten im Sinne der vorliegenden Anmeldung kommen Aryl, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy, Acyl, Acyloxy, Acylamino, Hetaryl, Alkyl-, Hydroxy, Cyano, Carboxy, Sulfo und Halogen wie vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom in Frage.

[0013] Unter einer elektronenziehenden Gruppe im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist eine gegebenenfalls substituierte Carboxy-, Carbamoyl-, Acyloxy-, Oxycarbonyl-, halogenierte Alkoxy-, halogenierte Aryloxy-, Aryloxy-, Acyl-, Sulfonyl-, Sulfinyl-, Sulfonyloxy-, Sulfonylmethyl-, Sulfamoyl-, Tetrazolyl-, Pyrrolyl-, Phosphonyl-, halogenierte Alkyl-, halogenierte Aryl-, Cyano-, Alkylsulfonylmethyl-, Arylsulfonylmethyl- oder einer Nitrogruppe, sowie ein Halogenatom.

[0014] Abspaltgruppen X₁₁ können Halogen, z.B. Chlor, über N verknüpfte, gegebenenfalls substituierte N-Heteroaromaten, z.B. Pyrrazole, Imidazol, Triazole oder nichtaromatische Heterocyclen, z.B. Hydantoine, Oxazolidindione, über S verknüpfte aliphatische oder aromatische Mercaptane, z.B. Mercaptopropionsäure, 2-Acylaminophenylmercaptane, oder über O verknüpfte aliphatische oder aromatische Hydroxyverbindungen, z.B. Ethylenglykol, p-Salicylsäure-ethylester, handeln.

[0015] Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (I) sind die der Formel (I-A)

5



10

in der

R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander die Bedeutung von R^{11} bzw. R^{12} haben,

15 X_{12}

die Bedeutung von X_{11} hat und

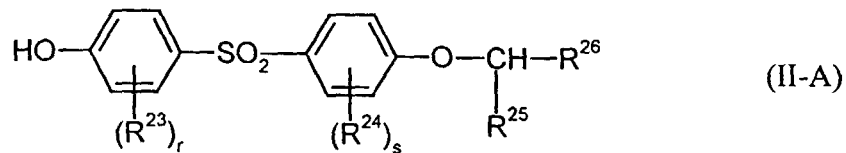
Z_{12}

für H oder einen Substituenten steht.

20

[0016] In den Verbindungen der Formel (II) steht R^{21} vorzugsweise für Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Hydroxy oder Halogen, n und m stehen vorzugsweise für 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß n und m nicht gleichzeitig 1 sind, o für Null, 1 oder 2 und p für Null, 1, 2 oder 3. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind jene der Formel (II-A)

25



30

in der

R^{23} , R^{24} unabhängig voneinander für Alkyl, Acyl, Acylamino, Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro stehen,

35

R^{25} für H oder Alkyl steht,

R^{26} für H, Alkyl oder Acyl steht und

40 r, s

unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen.

[0017] In der folgenden Tabelle 1 sind beispielhaft einige besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) bzw. (I-A) aufgeführt.

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

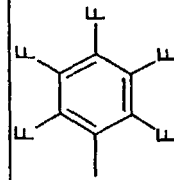
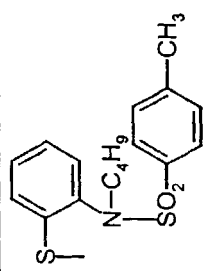
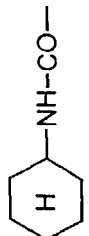
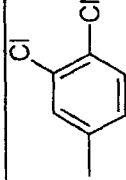
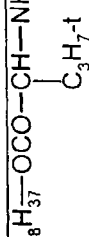
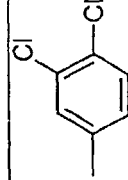
45

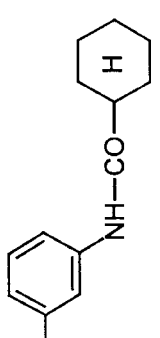


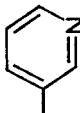
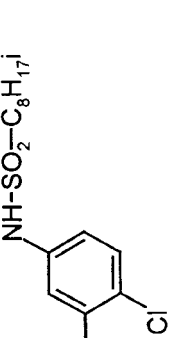
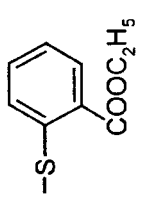
50

55

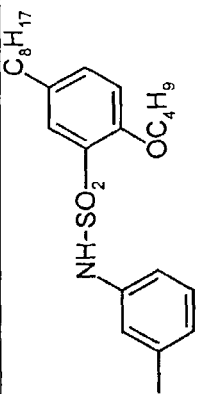
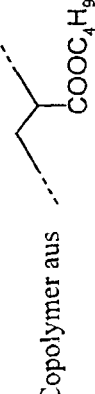
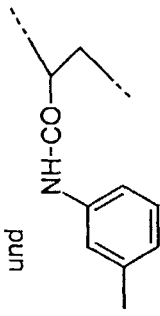

I	R ¹³	R ¹⁴	X ¹²	Z ¹²
I-1			H	H
I-2			-S-CH ₂ -CH ₂ -COOH	H
I-3			Cl	H
I-4			H	H
I-5				H

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

	R ¹³	R ¹⁴	X ¹²	Z ¹²
I-6	C ₁₆ H ₃₃ -O-CO-CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-		H	H
I-7	C ₁₂ H ₂₅ -SO ₂ -C ₃ H ₆ -NH-CO-	-CF ₃		H
I-8	C ₁₃ H ₂₇ -OOC- 		H	H
I-9	C ₁₈ H ₃₇ -OCO-CH- 		H	H

I	R13	R14	X12	Z12
I-10	$C_{18}H_{37}NH-SO_2-$		H	H
I-11		-CN	H	H
I-12			H	H
I-13	$C_{13}H_{27}OCO-CH-NH-CO-$ C_4H_9-t			H

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

	R13	R14	X12	Z12
I-14	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NH} - \text{CO} -$		H	H
I-15	$t\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{NH} - \text{CO} -$	<p>Copolymer aus</p>  <p>und</p>  <p>50/50 Gew.-%</p>	H	H
I-16	-CN		-S-CH2-CH2-COOH	H

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

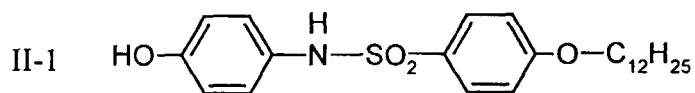
55

	R ¹³	R ¹⁴	X ¹²	Z ¹²
I-17			H	H
I-18			H	H
I-19			H	H
I-20			H	H

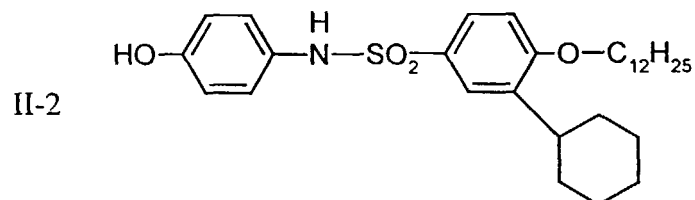
[0018] Im folgenden sind einige erfindungsgemäß besonders bevorzugte Beispiele der Formel (II) bzw.(II-A) aufgeführt.

[0019] Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (II) sind

5

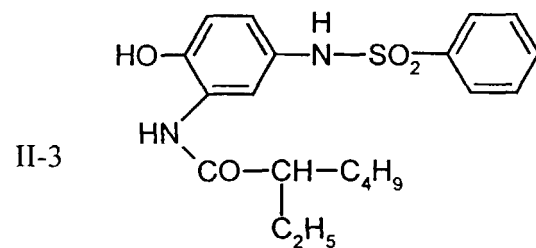


10



15

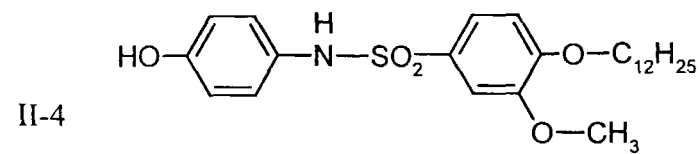
20



25

30

35



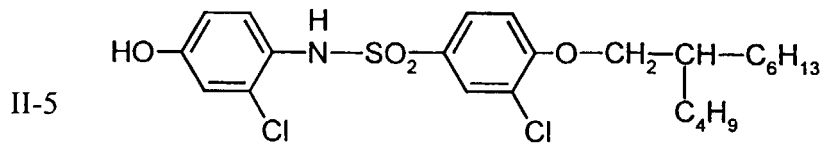
40

45

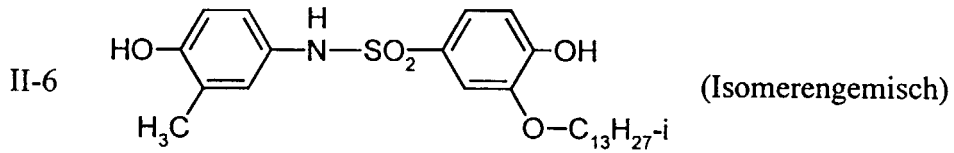
50

55

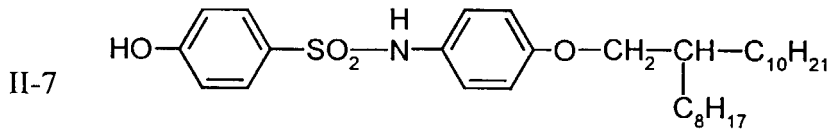
5



10

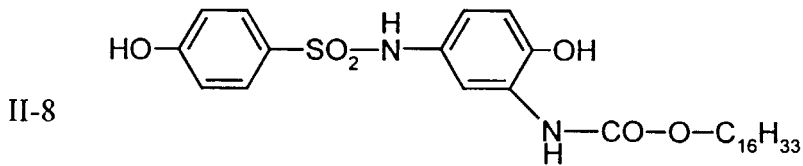


20



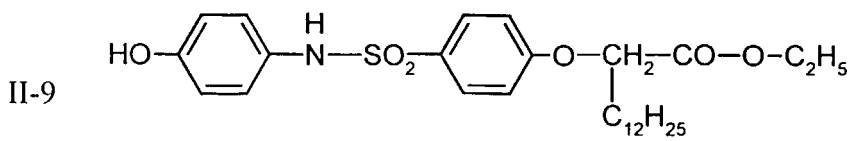
25

30



35

40



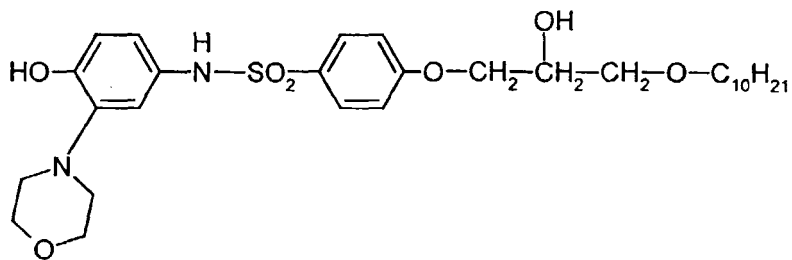
45

50

55

5

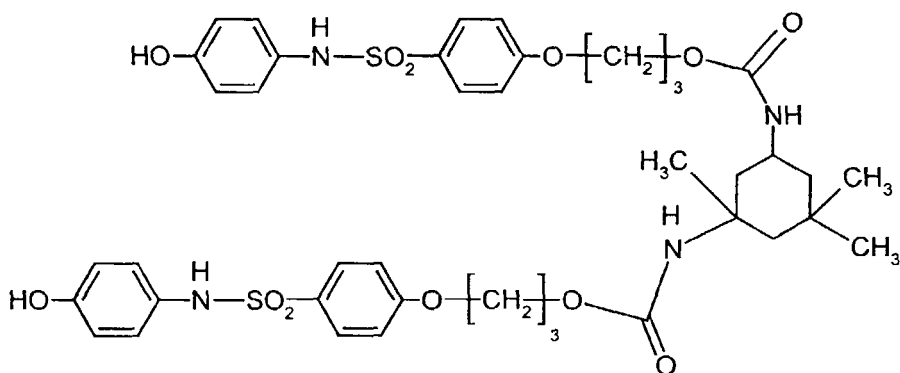
II-10



10

15

II-11

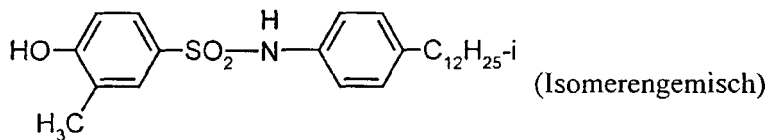


20

25

30

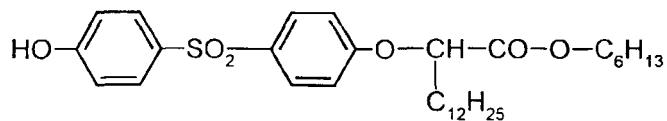
II-12



35

40

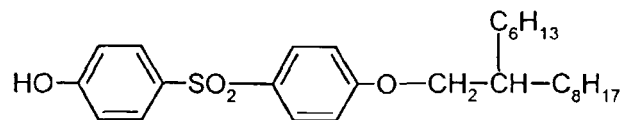
II-13



45

50

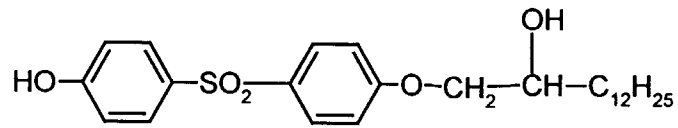
II-14



55

5

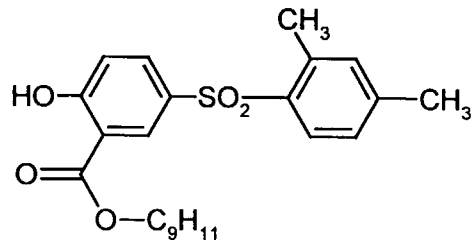
II-15



10

15

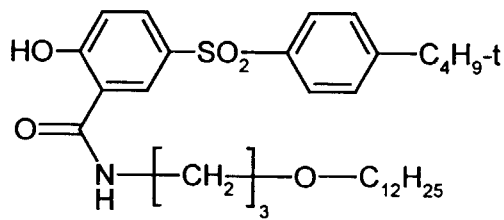
II-16



20

25

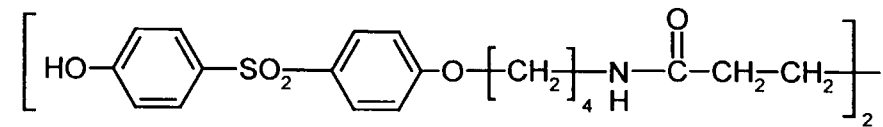
II-17



30

35

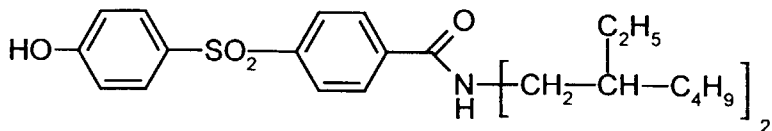
II-18



40

45

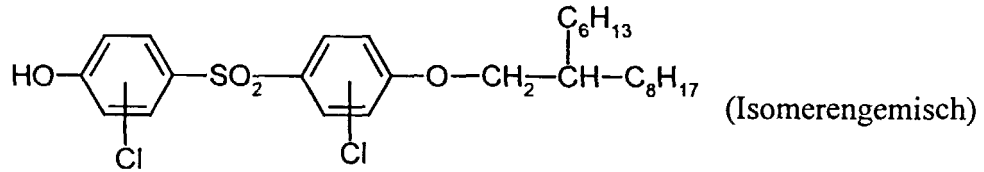
II-19



50

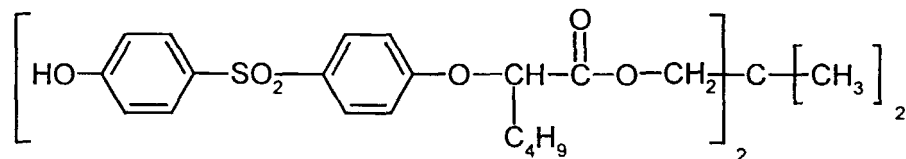
55

5 II-20



10 II-21

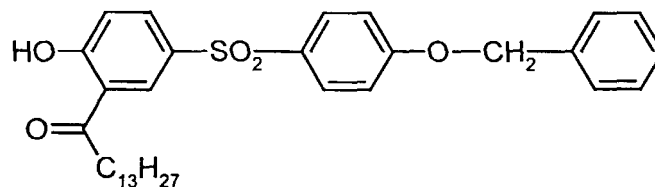
15



20

25

II-22



30

35 **[0020]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) können im fotografischen Material in den üblichen Mengen eingesetzt werden. Die Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise mit 20 bis 2 000 mg/m² des fotografischen Materials eingesetzt, insbesondere 50 bis 500 mg/m² des fotografischen Materials. Die Verbindungen der Formel (II) werden vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:10 zu Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, insbesondere in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:2.

40 **[0021]** Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) und (II) in einer rotsensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht oder direkt benachbart zu einer rotsensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht eingesetzt. Insbesondere werden die Verbindungen der Formeln (I) und (II) in der gleichen Schicht eingesetzt.

45 **[0022]** Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silber-farbbleich-Verfahren. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995) und Research Disclosure 38957 (1996).

50 **[0023]** Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

[0024] Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

55 **[0025]** Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

[0026] Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder

3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

5 **[0027]** Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

[0028] Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 - 193 und in Research Disclosure 38957 Teil XI (1996), S. 624 beschrieben.

10 **[0029]** Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rottempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

15 **[0030]** Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE-25 30 645).

[0031] Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

20 **[0032]** Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

[0033] Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

25 **[0034]** Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

30 **[0035]** Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickleroxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

[0036] In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Königheit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidationsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z.B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

40 **[0037]** Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290, in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86 und in Research Disclosure 38957, Teil X.C (1996), S. 618.

[0038] Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

45 **[0039]** Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

[0040] Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

50 **[0041]** Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

55 **[0042]** Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Weichmacher (Latices), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiers und zur Verringe-

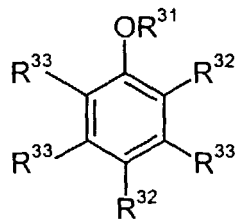
5 rung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

5 **[0043]** Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

[0044] Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

10 **[0045]** Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

[0046] Vorzugsweise werden als Farbstoffstabilisatoren Verbindungen der Formel (III) eingesetzt



(III),

25 in der

R³¹ für H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Acyl steht,

30 R³² für H, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylamino, Arylamino, Hydroxy oder Hetaryl steht und

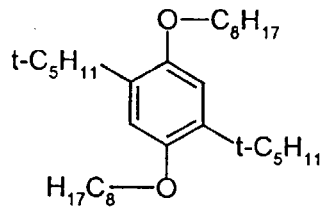
R³³ H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Acyl oder Chlor steht.

wobei mehrere Reste R³² und R³³ gleich oder verschieden sein können.

35 **[0047]** Typische Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind

5

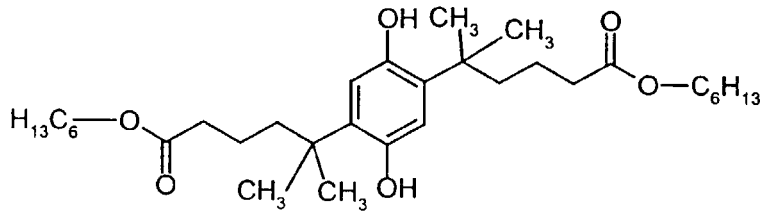
III-1



10

15

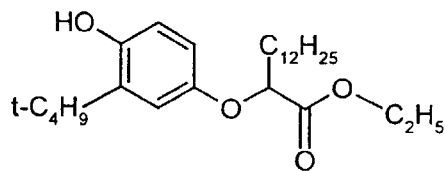
III-2



20

25

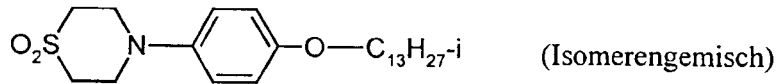
III-3



30

35

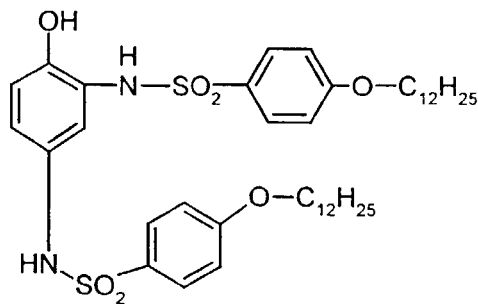
III-4



40

45

III-5

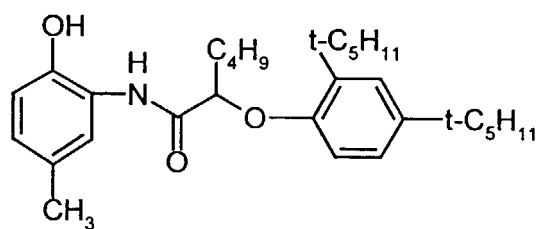


50

55

5

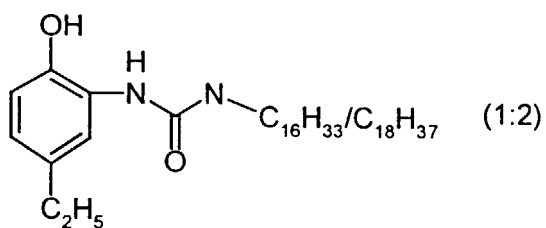
III-6



10

15

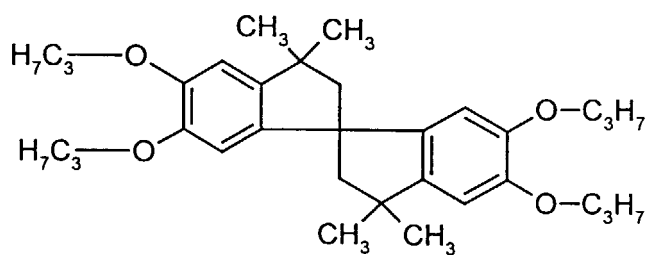
III-7



20

25

III-8

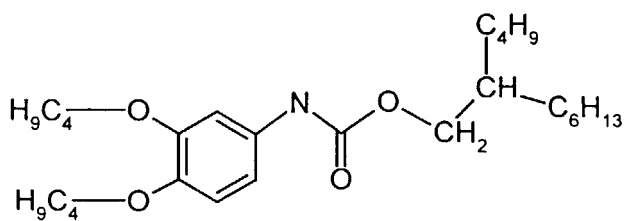


30

35

40

III-9

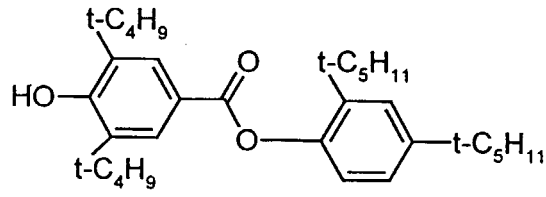


45

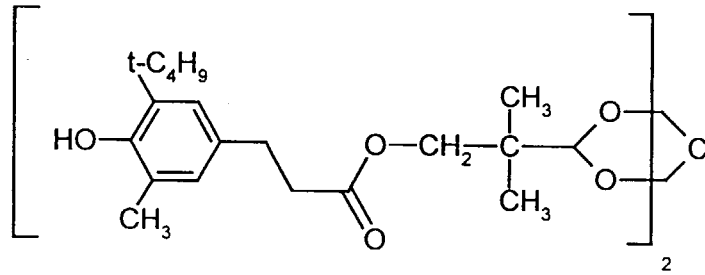
50

55

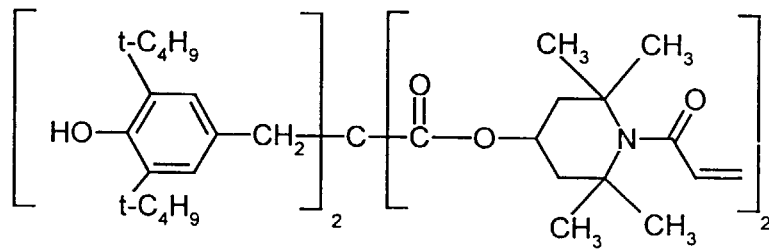
III-10



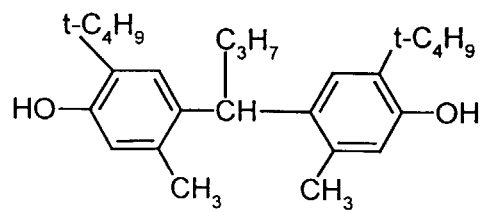
III-11



III-12

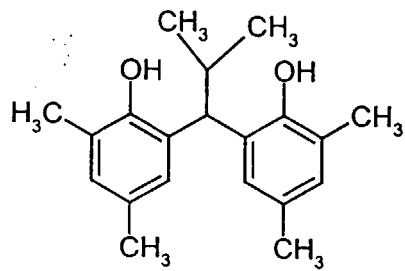


III-13



5

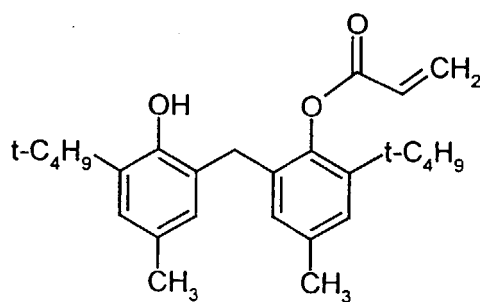
III-14



10

15

III-15

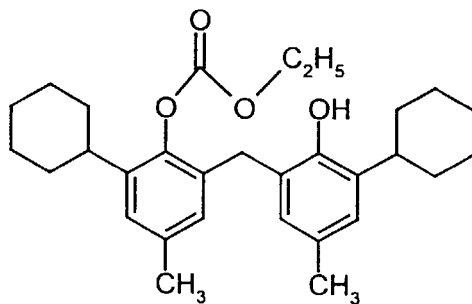


20

25

30

III-16

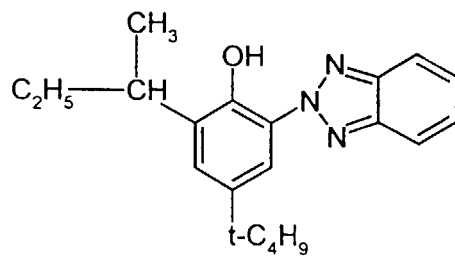


35

40

45

III-17

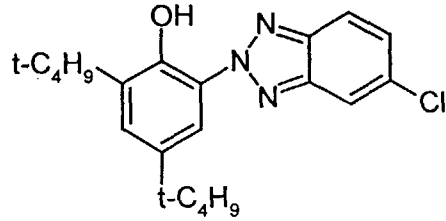


50

55

5

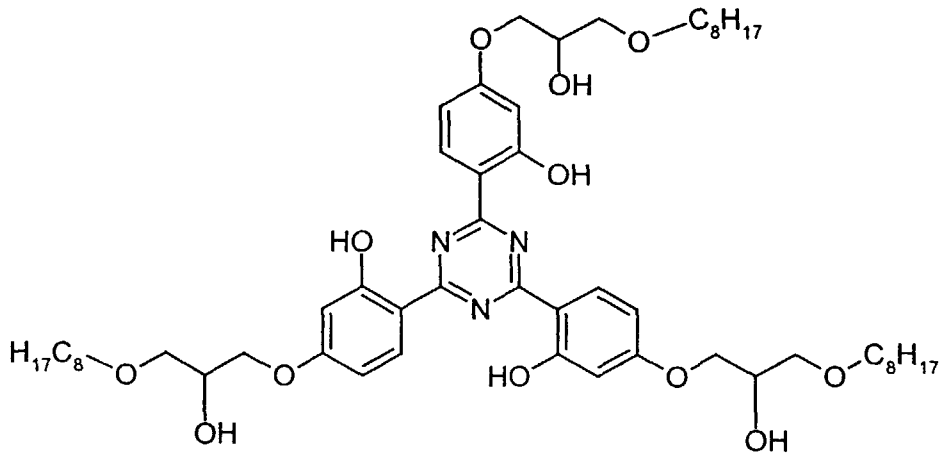
III-18



10

15

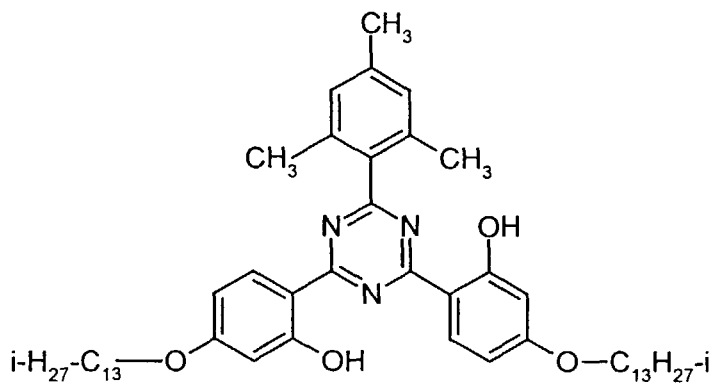
III-19



30

35

III-20



45

(Isomerengemisch)

[0048] Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (III) zusammen mit den Verbindungen der Formeln (I) und (II) in der gleichen Schicht eingesetzt.

Beispiel

Schichtaufbau 1

55

[0049] Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden

EP 0 987 593 A1

Mengen AgNO₃ angegeben.

Schicht 1: (Substratschicht)

5

0,10g	Gelatine
-------	----------

10 Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)

blausensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Komdurchmesser 0,9 µm) aus 0,46 g AgNO₃, mit

15

0,70 mg	Blausensibilisator BS-1
0,30 mg	Stabilisator ST-1
1,25 g	Gelatine
0,48 g	Gelbkuppler Y-1
0,20 g	Bildstabilisator BST-1
0,50 g	Ölbildner OF-1

20

25

Schicht 3: (Zwischenschicht)

30

1,10g	Gelatine
0,06 g	EOP-Fänger EF-1
0,06 g	EOP-Fänger EF-2
0,12 g	Trikresylphosphat (TKP)

35

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korn-durchmesser 0,47 µm) aus 0,26 g AgNO₃, mit

40

45

0,70 mg	Grünsensibilisator GS-1
0,50 mg	Stabilisator ST-2
0,77 g	Gelatine
0,24 g	Purpurkuppler M-1
0,20 g	Bildstabilisator BST-2
0,09 g	Bildstabilisator BST-3
0,24 g	Dibutylphthalat (DBP)
0,24 g	Isotetradecanol

50

55

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

EP 0 987 593 A1

5

0,95 g	Gelatine
0,50 g	UV-Absorber UV-1
0,03 g	EOP-Fänger EF-1
0,03 g	EOP-Fänger EF-2
0,15 g	Ölbildner OF-2
0,15g	TKP

10

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)
 15 rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,30 g AgNO₃, mit

20

0,03 mg	Rotsensibilisator RS-1
0,60 mg	Stabilisator ST-3
1,00 g	Gelatine
0,35 g	Blaugrünkuppler C-1
0,70 g	Dibutyladipat

25

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

30

0,30 g	Gelatine
0,20 g	UV-Absorber UV-2
0,10 g	Ölbildner OF-3

35

Schicht 8: (Schutzschicht)

40

0,90 g	Gelatine
0,05g	Weißtöner WT-1
0,07 g	Beize (Polyvinylpyrrolidon)
1,20 mg	Silikonöl
2,50 mg	Abstandshalter (Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 µm)
0,30 g	Härtungsmittel H-1

45

50

[0050] In Schichtaufbau 1 verwendete Verbindungen:

55

BS-1

5

10

15

20

25

30

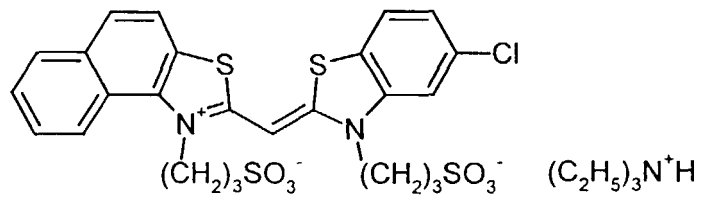
35

40

45

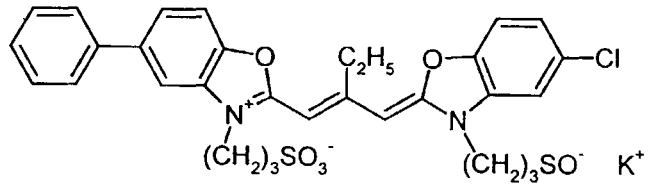
50

55



GS-1

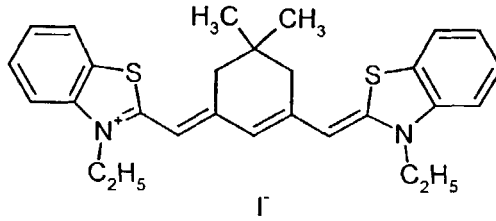
5



10

RS-1

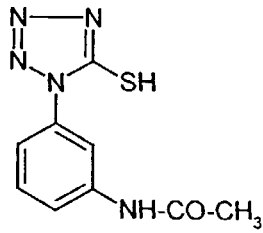
15



20

ST-1

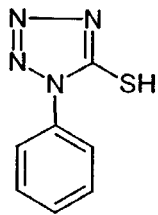
25



30

ST-2

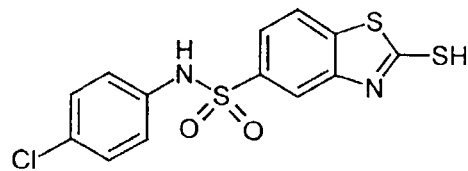
35



40

ST-3

45

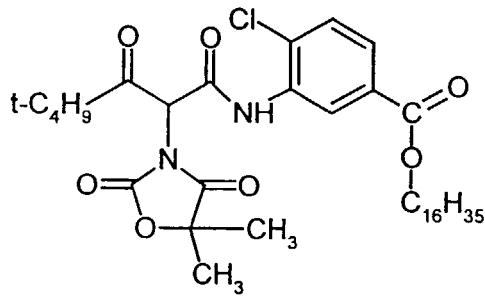


50

55

Y-1

5

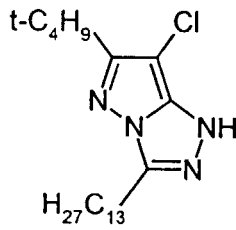


10

15

M-1

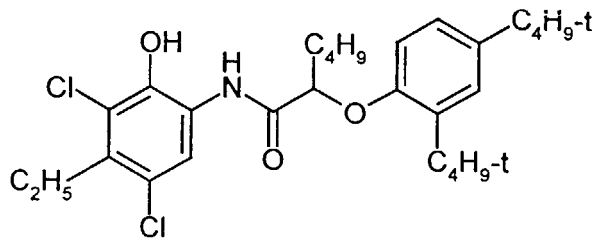
20



25

C-1

30



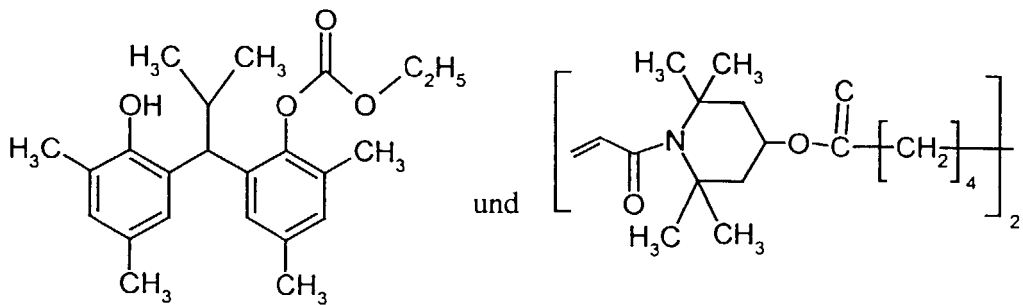
35

40

BST-1

1:1-Mischung von

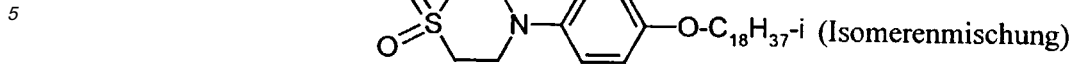
45



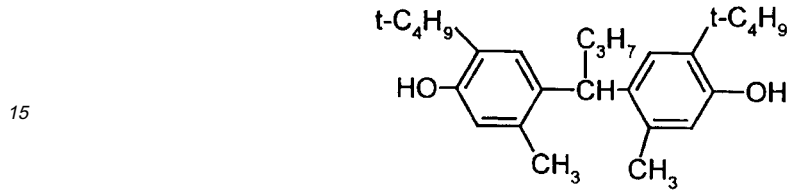
50

55

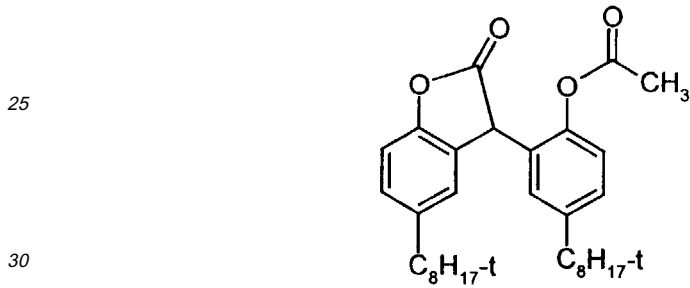
BST-2



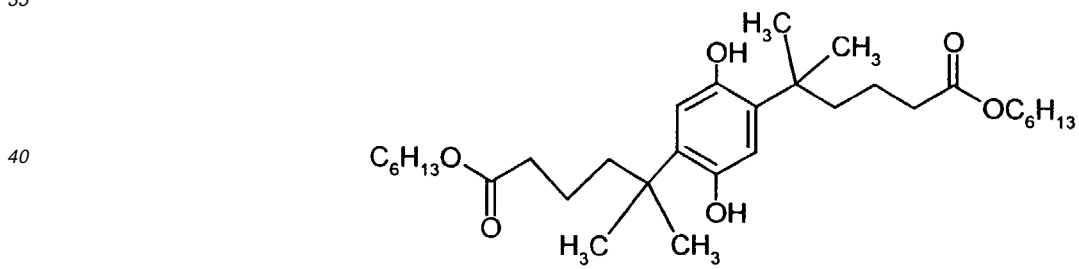
BST-3



EF-1



EF-2



OF-1

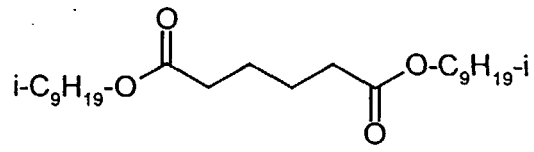
25 Polyester aus HOOC-(CH₂)₄-COOH,
 30 HO-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-OH und
 C₁₀H₂₁-i

$\eta(20^\circ\text{C}): 4000 - 5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
 $n_D(20^\circ\text{C}): 1,464 - 1,467$

55

OF-2

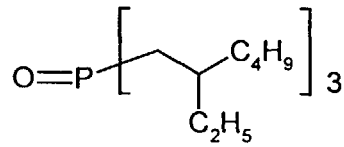
5



10

OF-3

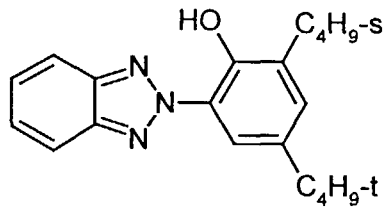
15



20

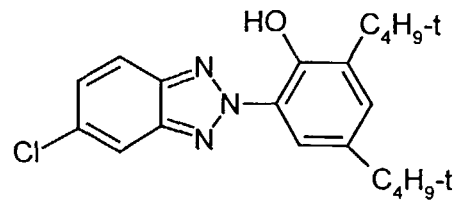
UV-1

25



30

35



40

im Gewichtsverhältnis 9 : 1

45

50

55

UV-2

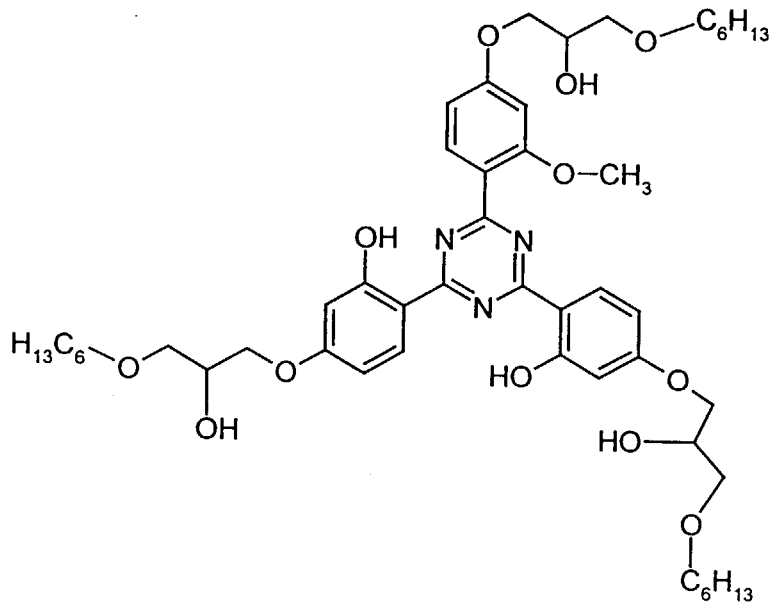
5

10

15

20

25



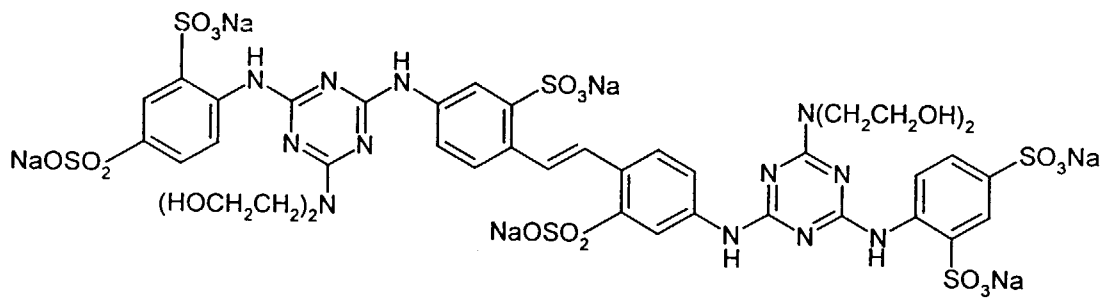
und

30

WT-1

35

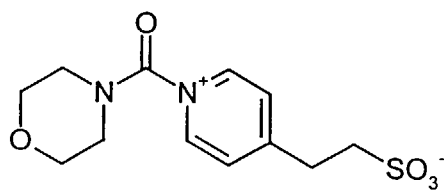
40



45

H-1

50



55

Schichtaufbauten 2 bis 10

5 **[0051]** Die Schichtaufbauten 2 bis 10 stimmen in Schichtaufbau und Zusammensetzung mit Schichtaufbau 1 überein und unterscheiden sich nur dadurch, daß der Blaugrünkuppler C-1 und TKP in der Schicht 6 durch die in Tabelle 1 angegebenen Substanzen ausgetauscht wurde. Außerdem wurden bei den Proben 4, 9 und 10 der Silberauftrag auf 0,30 g/m² gesenkt.

[0052] Die Proben wurden durch einen Stufenkeil belichtet, wobei Farbfilter derart in den Strahlengang eingebracht wurden, daß nur die rotempfindliche Schicht belichtet wurde. Anschließend wurde wie folgt verarbeitet:

10 a) Farbentwickler - 45 s-35°C

15	Tetraethylenglykol	20,0 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	2,0 g
	N,N-Bis-(2-sulfoethyl)hydroxylamindinatriumsalz	2,0 g
	N-ethyl-N-(2-methansulfonamidoethyl)-4-amino-3-methylbenzol-sulfat	5,0 g
20	Kaliumsulfid	0,2 g
	Kaliumcarbonat	30,0 g
	Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 g
	Polymaleinsäureanhydrid	2,5 g
25	Weißtöner (4,4'-Diaminstilbensulfonsäure-Derivat)	2,0 g
	Kaliumbromid	0,02 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH-Wert mit KOH oder H ₂ SO ₄ auf pH 10,2 einstellen.	

30

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

35	Ammoniumthiosulfat	75,0g
	Natriumhydrogensulfid	13,5 g
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	45,0 g
40	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH-Wert mit Ammoniak (25 Gew.-%) oder Essigsäure auf pH 6,0 einstellen.	

c) Wässern - 90s - 33°C

45 d) Trocknen

Anschließend wurde die Maximaldichte (D_{max}) und die Gradation (γ) gemessen (Tabelle 2). Außerdem wurde die prozentuale Purpurdichte (Nd_{pp}) bei $D_{bg} = 1,0$ sowie das Absorptionsmaximum (λ_{max}) ermittelt (Tabelle 2).

50 Weiterhin wurden die Proben dem Licht einer auf Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit $10 \cdot 10^6$ lux \cdot h bestrahlt. Es wurde der prozentuale Dichterückgang bei der Anfangsdichte $D_{bg} = 1,0$ bestimmt ($\Delta D_{1,0}$, Tabelle 2).

Desweiteren wurden die Proben 42 Tage bei 85°C und 60 % rel. Feuchte dunkel gelagert und der prozentuale Rückgang der Maximaldichte (D_{max}) bestimmt (Tabelle 2).

55

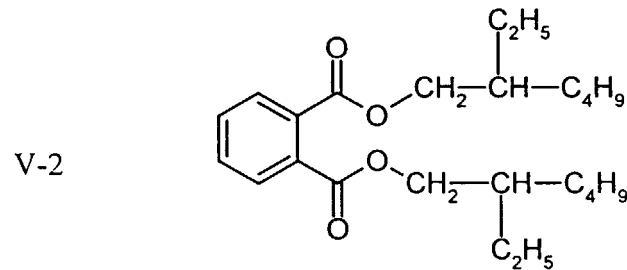
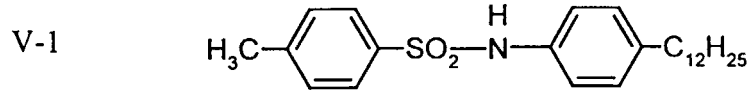
Tabelle 1

(V = Vergleich; E = erfindungsgemäß)				
Schichtaufbau	Kuppler		Ölformer	mg/m ²
	Verbindung	mg/m ²		
1 (V)	C-1	350	TKP	700
2 (V)	I-8	300	TKP	600
3 (V)	I-8	300	V-1 / TKP	400 / 200
4 (V)	I-3	300	V-2	600
5 (E)	I-8	300	II-1 / TKP 400	400 / 200
6 (E)	I-8	300	II-7	600
7 (E)	I-8	300	II-13	600
8 (E)	I-8	300	II-14	600
9 (E)	I-3	300	II-13	600
10 (E)	I-3	300	II-19 / TKP	400 / 200

Tabelle 2

(V = Vergleich; E = erfindungsgemäß)						
Schichtaufbau Nr.	Sensitometrie		Farbwiedergabe		Lichtstabilität	Dunkellagerstabilität
	D _{max}	γ	λ _{max} [nm]	Ndpp [%]	ΔD _{1,0} [%]	ΔD _{max} [%]
1 (V)	2,50	3,71	660	26,5	-16	-46
2 (V)	2,55	3,47	650	31,7	-34	-42
3 (V)	2,58	3,66	654	27,2	-26	-35
4 (V)	2,61	3,64	652	30,0	-31	-39
5 (E)	2,55	3,70	659	23,4	-20	-31
6 (E)	2,58	3,68	658	24,2	-21	-29
7 (E)	2,65	3,75	659	23,3	-17	-30
8 (E)	2,59	3,72	660	22,8	-19	-32
9 (E)	2,68	3,88	661	21,9	-17	-28
10 (E)	2,60	3,69	659	23,9	-20	-30

[0053] Als Vergleichsverbindungen wurden verwendet

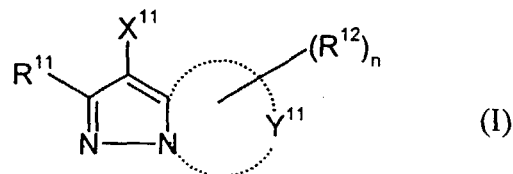


[0054] Wie Tabelle 2 zeigt, führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Kuppler (I) gegenüber C-1 zu einem Blau-grünbild mit verbesserter Dunkellagerstabilität.

[0055] Allerdings ist dann die Farbwiedergabe und Lichtstabilität unbefriedigend. Erst bei gleichzeitiger Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (II) wird eine befriedigende Lichtstabilität und eine sogar gegenüber C-1 deutlich verbesserte Farbwiedergabe erzielt.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Material enthaltend mindestens eine für den roten Spektralbereich sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, dieser zugeordnet mindestens eine Verbindungen der Formel (I)



in der

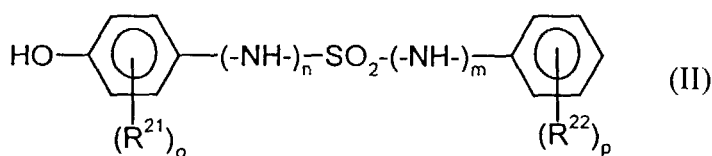
R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für eine elektronenziehende Gruppe stehen,

X^{11} für H oder eine bei der Reaktion mit Entwickleroxidationsprodukt abspaltbare Gruppe steht,

Y^{11} für eine Gruppe zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus steht, mit der Maßgabe, daß eine durch R^{12} dargestellte Gruppe an ein Kohlenstoffatom als Heterocyclus gebunden ist,

n für 1 oder 2 steht,

und mindestens eine Verbindung der Formel (II)



10 in der

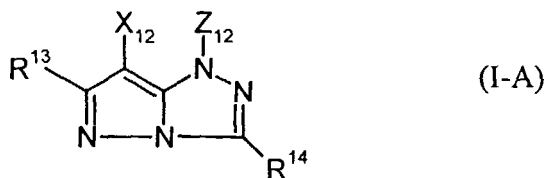
R²¹ für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylamino, Arylamino, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Hetaryl, Halogen, Nitro oder Cyano steht,

R²² für OH steht oder die gleiche Bedeutung hat wie R²¹,

n, m unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

o für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, mit der Maßgabe, daß die Verbindung insgesamt mindestens 16 C-Atome enthält.

2. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen der Formel (I) um die im Folgenden dargestellten Verbindung der Formel (I-A) handelt:



35 in der

R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander die Bedeutung von R¹¹ bzw. R¹² haben,

X₁₂ die Bedeutung von X₁₁ hat und

Z₁₂ für H oder einen Substituenten steht.

3. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (II)

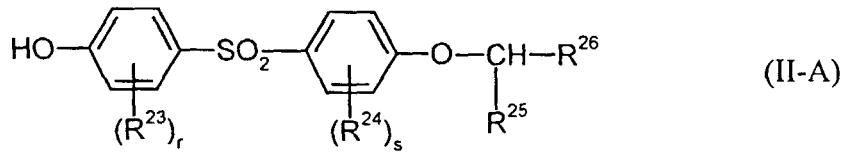
R²¹ für Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Acyl, Acylamin, Acyloxy, Hydroxy oder Halogen steht, sowie

n, m unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und

o für 0, 1 oder 2, sowie

p für 0, 1, 2 oder 3 steht

4. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen der Formel (II) um die der Formel (II-A) handelt:



10 in der

R^{23} , R^{24} unabhängig voneinander für Alkyl, Acyl, Acylamino, Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro stehen,

15 R^{25} für H oder Alkyl steht,

R^{26} für H, Alkyl oder Acyl steht und

r , s unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen.

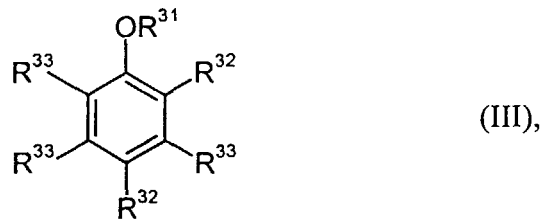
20 5. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 50 bis 500 mg/m² des fotografischen Aufzeichnungsmaterials enthält.

6. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (II) in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 10:1 zur Verbindung (I) enthalten sind.

25

7. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Verbindungen der Formel (III) enthält,

30



35

40 in der

R^{31} für H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Acyl steht,

R^{32} für H, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylamino, Arylamino, Hydroxy oder Hetaryl steht und

45 R^{33} H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Acyl oder Chlor steht.

wobei mehrere Reste R^{32} und R^{33} gleich oder verschieden sein können.

50 8. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) und (II) in einer rot-sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht oder direkt benachbart zu einer rotsensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten sind.

9. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) und (II) in der gleichen Schicht eingesetzt werden.

55

10. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) in der gleichen Schicht enthalten sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 6900

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	JP 01 172956 A (KONICA CORP) 7. Juli 1989 (1989-07-07) * Seite 4, Verbindungen A-27,28,29 * * Seite 18, Tabelle 1, Probe 14-18 * & DATABASE WPI Section PQ, Week 8933 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class P83, AN 1989-238000 * Zusammenfassung * ----	1-3,5,6, 8-10	G03C7/30 G03C7/392
A	US 5 756 274 A (MATSUDA NAOTO ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) * Spalte 43 - Spalte 47 * ----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) G03C
A	EP 0 545 305 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 9. Juni 1993 (1993-06-09) * Seite 45, Verbindung A0-30 * * Ansprüche 1,11 * ----	1	
A	EP 0 610 029 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 10. August 1994 (1994-08-10) * Seite 9 - Seite 18; Anspruch 1 * * Verbindungen A1-29,A1-37,A2-58,A2-71 * ----	1	
A	EP 0 145 342 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 19. Juni 1985 (1985-06-19) * Verbindungen P1-P34 * * Anspruch 1 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21. Januar 2000	Bolger, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie,übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6900

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-01-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 1172956 A	07-07-1989	KEINE	
US 5756274 A	26-05-1998	JP 9043790 A	14-02-1997
EP 0545305 A	09-06-1993	JP 2684276 B	03-12-1997
		JP 5150423 A	18-06-1993
		DE 69228363 D	18-03-1999
		DE 69228363 T	17-06-1999
		US 5330888 A	19-07-1994
EP 0610029 A	10-08-1994	JP 6230534 A	19-08-1994
		US 5382500 A	17-01-1995
EP 0145342 A	19-06-1985	JP 1709124 C	11-11-1992
		JP 3074375 B	26-11-1991
		JP 60108847 A	14-06-1985
		AU 3565384 A	23-05-1985
		CA 1220374 A	14-04-1987
		DE 3469071 A	03-03-1988
		US 4562146 A	31-12-1985

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82